Zur Lumineszenz von Zinkoxyd-Einkristallen

von

Herbert Stenz

aus

Nürnberg

1966

1968 Wo 278

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535725_0031

Zur Lumineszenz von Zinkoxyd-Einkristallen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Herbert Stenz
aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 20.7.1966

Dekan : Prof. Dr. E. W i r t h
Erstberichterstatter : Prof. Dr. E. M o l l w o
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W. J a e n i c k e

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	2
II.	Versuchsanordnung	3
III.	Meßergebnisse	5
	1) Stationäre grüne Lumineszenz	5
	2) Langsames Abklingen der grünen Lumineszenz	6
	3) Schnelles Abklingen der grünen Lumineszenz	9
IV.	Diskussion	11
	1) Energietermschema	11
	2) Reaktionskinetische Ansätze	13
	3) Temperaturabhängigkeit der stationären Lumineszenz	14
	4) Abklingen der Lumineszenz	18
	a) Langsame Abklingvorgänge	19
	b) Schnelle Abklingvorgänge	25
Literaturverzeichnis		28

Zusammenfassung:

Stationäre Intensität und Abklingen der grünen Lumineszenz von Zinkoxyd-Einkristallen werden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 90 °K und 293 °K untersucht. Die bei konstanter Bestrahlungsstärke gemessene Lumineszenzintensität zeigt in der Mehrzahl der Fälle übereinstimmend mit früheren Beobachtungen eine nichtmonotone Temperaturabhängigkeit. Es wird versucht, den Temperatureinfluß zu deuten auf Grund der Vorstellung, daß Sauerstofflücken als Donatoren und im einfach ionisierten Zustand als Aktivatoren wirken. Aus experimentellen Gründen wird das Abklingen der grünen Lumineszenz unterteilt in ein langsames Nachleuchten (über Sekunden bis Minuten beobachtbar) und ein schnelles Nachleuchten (in 10^{-5} bis 10^{-3} sec ablaufend). Das langsame Nachleuchten tritt bei Temperaturen $T < 200$ °K auf und kann durch die Entleerung von Defektelektronenhaftstellen bei konstanter Temperatur erklärt werden. Für eine Sorte von Haftstellen wird aus den Abklingmessungen die Anregungsenergie und der Stoßzahlparameter bestimmt. Die Konzentration der Haftstellen und ihre Reaktionskonstante für Defektelektroneneinfang werden abgeschätzt. Vergleichenden Messungen zum Nachleuchten und zur Thermolumineszenz der ultravioletten Lumineszenzbande wird entnommen, daß die Haftstellen nur bedingt mit dem Valenzband in Wechselwirkung stehen. Das bei allen Temperaturen zwischen 90 °K und 293 °K beobachtbare schnelle Lumineszenzabklingen (das bei T = 293 °K einige Zeit nach Abschaltung der Anregung von dem früher berichteten Exponentialgesetz abweicht) wird bei höheren Temperaturen ebenfalls durch Haftstellenentleerung erklärt, bei tieferen Temperaturen dem Abklingen der Konzentration ionisierter Aktivatoren zugeschrieben.

Jetzige Anschrift des Verfassers: BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & CO. GMBH,
777 Überlingen/Bds.

I. Einleitung

Bereits seit längerem ist bekannt, daß Zinkoxyd bei Anregung mit Elektronenstrahlen oder kurzwelligem (ultraviolettem) Licht lumineszierte. Das Spektrum dieser Lumineszenz besteht bei Zimmertemperatur im allgemeinen aus einer schmalen Bande im ultravioletten und einer breiten Bande im grünen Spektralbereich [1, 2, 3] . Daneben muß nach neueren Untersuchungen die Existenz einer dritten Lumineszenzbande im gelben Spektralgebiet bei ZnO-Einkristallen ohne absichtliche Zusätze als gesichert gelten [4, 5] .

Zur Erklärung der grünen Lumineszenzbande hat es sich bisher als befriedigend erwiesen, Aktivatorniveaus in der verbotenen Zone des Bändermodells anzunehmen, die durch einfach mit Elektronen besetzte Sauerstofflücken verursacht werden [6, 7] . Speziell konnte dadurch ein Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute der Lumineszenz und der Dunkelleitfähigkeit des Zinkoxyds erklärt werden [2, 7] . Dazu waren allerdings verschiedene Annahmen über Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern notwendig. Daneben war unklar, inwieweit der von Hoffmann und Mollwo [8] beobachtete Temperaturgang der Quantenausbeute mit dem vorgeschlagenen Modell vereinbar ist. Mit der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, durch Messung des Abklingverhaltens der grünen Lumineszenz von ZnO-Einkristallen bei verschiedenen Anregungsbedingungen und Temperaturen und durch Untersuchung des Temperaturgangs der Lumineszenzintensität bei konstanter Bestrahlungsstärke einen genaueren Einblick in die Kinetik der mit der grünen Lumineszenz verknüpften Rekombinationsprozesse zu gewinnen. Daneben sollte geklärt werden, welchen Einfluß durch Thermolumineszenzmessungen nachgewiesene flache Haftstellen [5] auf das Verhalten der Lumineszenz haben.

Aus experimentellen Gründen war es notwendig, im Abklingverhalten rein phänomenologisch schnelle und langsame Prozesse zu unterscheiden. Es war zugleich Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu klären, inwieweit die vom Experiment her gegebene Unterteilung physikalisch sinnvoll ist.

II. Versuchsanordnung

Alle im folgenden beschriebenen Messungen wurden an synthetischen ZnO-Einkristallen durchgeführt, die in bekannter Weise aus der Dampfphase gezogen und hierbei teilweise mit einem Kupferzusatz versehen worden waren [9] . Die Zinkoxyd-Einkristalle lagen in Form von Nadeln mit sechseckigem Querschnitt vor, ihre Dicke betrug etwa 0,3 bis 0,4 mm, ihre Länge ungefähr 6 bis 10 mm *). Wegen der teilweise beobachteten Inhomogenität der Kristalle bezüglich verschiedener Eigenschaften [7] wurden die Messungen unter Benutzung einer Lichtsonde auf kleine Kristallbereiche beschränkt. Abbildung und Beobachtung der Lichtsonde erfolgten in Anbetracht der geringen Quantenausbeute der Lumineszenz über ein Mikroskop mit großer Apertur. Die Kristalle befanden sich dabei in dem in Abb. 1 schematisch gezeigten evakuierbaren Kühltopf, in dessen Deckel das Mikroskopobjektiv einbezogen war. Um guten Wärmekontakt zu erzielen, wurden die Kristalle zur Montage in Platinschälchen mit Silber eingeschmolzen oder, zur Vermeidung der thermischen und mechanischen Beanspruchung beim Einschmelzen, mit Hydrokollag auf Kupferplättchen aufgeklebt.

Die Anregung der Lumineszenz erfolgte mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200, aus deren Licht mit Filtern oder einem einfachen Prismenmonochromator einzelne Spektrallinien, bevorzugt $\lambda = 366$ mμ und $\lambda = 405$ mμ, ausgeblendet wurden. Beobachtet wurde die Lumineszenzintensität mit einem Photomultiplier RCA 5819 mit vorgeschaltetem schwach gelbem Sperrfilter ($\lambda > 410$ mμ).

---

*)
Einige größere Kristalle wurden zu Vergleichszwecken von Prof. Dr. G. Heiland (2. Phys. Inst. der TH Aachen) dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

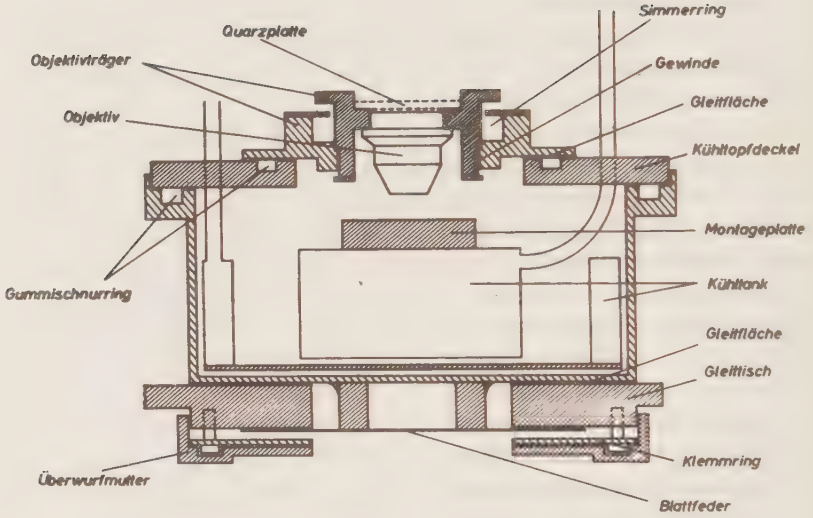


Abb. 1 Vakuumgefäß mit Kühleinsatz und Gleittisch. Gleittisch und Objektivträger sind mit dem Mikroskopstativ verbunden. Zwischen diesen beiden Teilen kann das Vakuumgefäß zur Justierung der Probe verschoben werden.

Zur Untersuchung des langsamen Nachleuchtens wurde die Anregung mit einem Photozentralverschluß mit einer Schaltzeit von 5 msec abgeschaltet. Um Überlastungen zu vermeiden, gab ein zweiter Verschluß den Photomultiplier einige Zehntelsekunden verzögert zur Messung frei. Die Messungen des schnellen Abklingens wurden mit einer Drehspiegelanordnung [6] ausgeführt, die periodische, etwa trapezförmige Lichtimpulse zur Lumineszenzanregung lieferte. Impulsanstieg und -abfall erfolgten in 1,5 bis 2.10^{-6} sec. Kernstück der Anordnung war ein Hohlspiegel mit 50 cm Brennweite und einem nutzbaren Durchmesser von 75 mm, der mit Drehzahlen bis zu 10000 U/min rotieren konnte. Eine zusätzliche Lichtquelle erzeugte, über den Drehspiegel auf eine Vakuumphotozelle abgebildet, einen "optischen" Triggerimpuls.

Der vom Photomultiplier gelieferte Strom wurde bei langsamen Vorgängen mit einem µA-Lichtmarkengalvanometer gemessen, bzw. mit einem Moseley-XY-Schreiber 2 D - 2 M registriert. In beiden Fällen lag die Einstellzeit des Meßgerätes bei etwa einer Sekunde und der kleinste ablesbare Strom mit 10^{-8} Amp in der Größenordnung des Multiplier-Dunkelstroms. Das Blockschaltbild des bei schnellen Vorgängen benutzten Meßkreises zeigt Abb. 2, wobei der nach dem Sampling-Prinzip arbeitende Schirmbildabtaster-Einschub (Display Scanner) des Breitbandoszillographen im Mittelpunkt steht. Dieser ermöglichte es, am Schreiber ein über viele Perioden gemitteltes Meßsignal zu erhalten. Zur Verbesserung der Mittelwertbildung war zwischen Display-Scanner und Schreiber noch ein RC-Integrierglied mit einer Zeitkonstante $\tau = 1$ sec geschaltet. Die Zeitauflösung der Meßanordnung war mit ca. 2.10^{-6} sec ungefähr auf die Flankendauer der Anregungsimpulse abgestimmt, die Abtastung des gesamten Oszillogramms erfolgte in etwa 8 Minuten. Bei Ausnutzung der vollen Oszillographen-Empfindlichkeit war der am Schreiber ablesbare kleinste Multiplier-Strom wieder von der Größenordnung 10^{-8} Amp. Da die Anordnung gleichspannungsgekoppelt arbeitete, konnte durch kurzzeitiges Schließen eines Verschlusses am Photomultiplier während der Messung der Strom-Nullpunkt beobachtet werden.

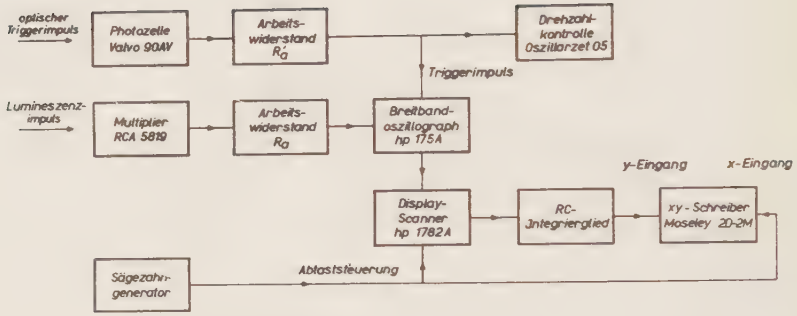


Abb. 2 Blockschaltbild des zur Messung des schnellen Abklingens benutzten Meßkreises. Als Sägezahngenerator diente ein motorgetriebenes, anschlagloses Potentiometer, an das eine Gleichspannung gelegt war. Für die Funktion des Abtastverfahrens ist es wichtig, daß die Triggerimpulse nach Form und Amplitude konstant sind.

III. Meßergebnisse

1) Stationäre grüne Lumineszenz

Den Untersuchungen des Abklingens vorausgehend, schien es erforderlich, nochmals einige Eigenschaften der stationären grünen Lumineszenz des Zinkoxyds zu betrachten. Dazu wurde an mehreren Kristallen die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität bei verschiedenen, jeweils konstanten Anregungsbedingungen gemessen. Die Temperaturen wurden nur langsam variiert, um die Überlagerung von Glowkurven zu vermeiden und bestmögliche Übereinstimmung zwischen Kristalltemperatur und Thermoelementanzeige zu erzielen.

In Abb. 3 ist die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität von fünf Kristallen dargestellt, deren Dunkelleitfähigkeit bei Zimmertemperatur zwischen $5{,}2.10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ und $3\Omega^{-1}cm^{-1}$ lag. Die Anregung erfolgte mit λ = 366 mμ, in allen Fällen mit ungefähr gleicher Bestrahlungsstärke (zwischen den verschiedenen Kurven schwankte die Bestrahlungsstärke höchstens um den Faktor 2). Alle diese Kristalle zeigen ein Maximum der Lumineszenzintensität bei 210 bis 230 ^{o}K und eine nochmalige Zunahme der Lumineszenz bei tiefen Temperaturen. Ein qualitativ gleicher Verlauf der Intensität wurde an ZnO-Einkristallen bereits früher gemessen [8, 10] und trat auch bei neueren Untersuchungen an Pulverproben auf [11]. Das Maximum ist bei den Kristallen mit der höheren Leitfähigkeit schwächer ausgeprägt. Bei einem besonders hochleitenden In-dotierten Kristall ($250\ \Omega^{-1}cm^{-1}$, aus Intensitätsgründen mit Elektronenstrahlen angeregt und in Abb. 3 deshalb nur gestrichelt eingetragen) erfolgte der Anstieg der Lumineszenzintensität mit fallender Temperatur monoton. Hier ist nur noch eine Andeutung des Maximums vorhanden, so daß ein Vergleich mit älteren Beobachtungen an Pulverproben [12] naheliegt.

Bei Anregung im Absorptionsausläufer (λ_{err} = 405 mμ) erscheint wie bei Anregung in der Eigenabsorption oder Elektronenstrahlanregung die grüne Lumineszenzbande des Zinkoxyds. (Der Kristall lumineszierte dabei aufgrund der kleinen Absorptionskonstante in einer größeren Tiefe als im Fall kurzwelliger Anregung). Unter diesen Anregungsbedingungen zeigt der Temperaturgang der Lumineszenzintensität ein etwas anderes Aussehen (Abb. 4).

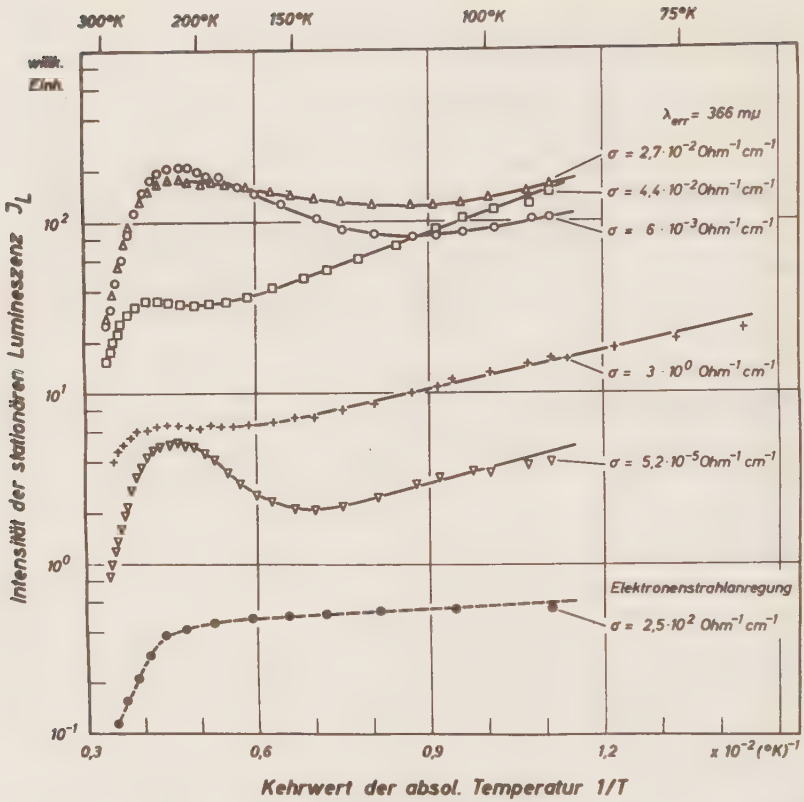


Abb. 3 Intensität der stationären grünen Lumineszenz J_L bei konstanter Bestrahlungsstärke der Anregung in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur bei Kristallen verschiedener Dunkelleitfähigkeit (Dunkelleitfähigkeit bei 293 °K zwischen $5{,}2.10^{-5}$ und $3.10^{0}\Omega^{-1}cm^{-1}$). Anregung in der Eigenabsorption (λ_{err} = 366 mμ), bei den verschiedenen Kurven mit höchstens um den Faktor 2 unterschiedlichen Bestrahlungsstärken. Die gestrichelte Kurve wurde mit Elektronenstrahlanregung an einem In-dotierten Kristall (Dunkelleitfähigkeit 250 $\Omega^{-1}cm^{-1}$) erhalten, die Einheiten der Lumineszenzintensität sind mit denen der anderen Kurven nicht vergleichbar.

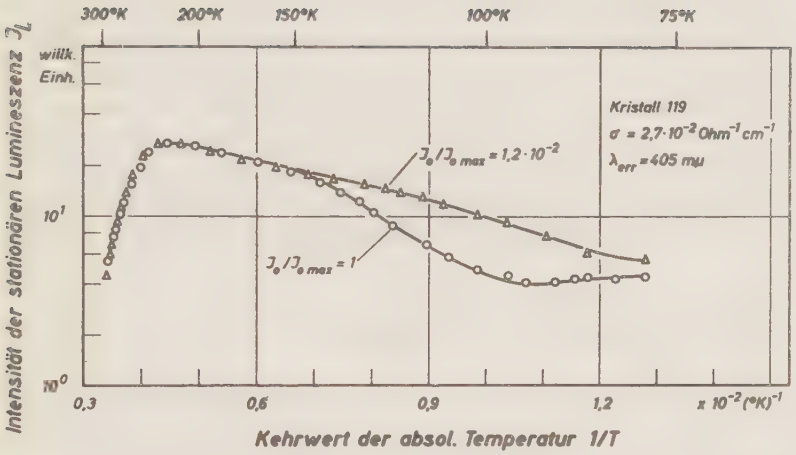


Abb. 4 Intensität der stationären grünen Lumineszenz J_L in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur bei verschiedenen, jeweils konstanten Bestrahlungsstärken J_o. Die Kurven sind auf die bei Zimmertemperatur gemessene Lumineszenzintensität normiert. Dunkelleitfähigkeit der Probe bei 293 °K $\sigma = 2{,}7.10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Anregung im Absorptionsausläufer ($\lambda_{err} = 405\ m\mu$), $J_{o\,max} \approx 6900$ Watt/m^2.

Auch hier tritt bei etwa 220 °K ein Maximum in der Lumineszenzintensität auf und anschließend eine Abnahme der Lumineszenz mit sinkender Temperatur. Dieser Abfall wird bei Temperaturen unter 150 °K jedoch noch steiler, bis bei etwa 90 °K die Lumineszenzintensität näherungsweise konstant wird, bzw. leicht ansteigt. Die rasche Abnahme für $T < 150$ °K setzt bei umso tieferen Temperaturen ein, je niedriger die Anregungsintensität ist. Entsprechend wurden an mehreren Kristallen bei T = 90 °K geringe Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lumineszenzintensität und Bestrahlungsstärke beobachtet, während sich bei Zimmertemperatur stets ein über einige Größenordnungen linearer Zusammenhang ergab. Diese Abweichungen traten bei verschiedenen Kristallen bei verschiedenen Bestrahlungsstärken in Erscheinung, ohne daß jedoch eine systematische Verknüpfung mit der Dotierung der Kristalle oder ihrer Dunkelleitfähigkeit bei Zimmertemperatur zu erkennen gewesen wäre.

2) Langsames Abklingen der grünen Lumineszenz

Übereinstimmend mit früheren qualitativen Beobachtungen [13] trat nach Abschaltung einer Lumineszenzanregung bei allen untersuchten Kristallen bei Temperaturen unter etwa 200 °K ein blaßgrünes "langsames" Nachleuchten auf, das teilweise über Minuten verfolgt werden konnte. Dieses Nachleuchten ließ sich nach Anregung in der Eigenabsorption (λ = 366 mμ), nach Anregung im Absorptionsausläufer (λ = 405 mμ) und nach Elektronenbeschuß nachweisen. Ähnliche Erscheinungen wurden an ZnS-Phosphoren unter anderem von Hogenstraten [14] und an ZnO-Pulverproben von Hahn und Nink [15] beobachtet. Der zeitliche Verlauf des Nachleuchtens wurde an 6 Kristallen verschiedener Dunkelleitfähigkeit, zum Teil mit absichtlicher Cu-Dotierung, unter verschiedenen Anregungsbedingungen und bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Kurve 1 in Abb. 5 zeigt den Verlauf der Lumineszenzintensität J_L mit der Zeit t nach Abschaltung der Anregung bei T = 90 °K an einem Cu-dotierten Kristall (Dunkelleitfähigkeit bei Zimmertemperatur $\sigma = 2{,}7.10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$, λ_{err} = 405 mμ). Für $0{,}6sec < t < 10sec$ läßt sich das Abklingen der Lumineszenz relativ gut durch ein Potenzgesetz der Form $J_L(t) \sim t^{-n}$ mit $n \approx 0{,}5$ annähern, während für große Zeiten die Steigung der Kurve im log J_L-log t-Diagramm stark zunimmt. Messungen an Kristallen mit anderer Dunkelleit-

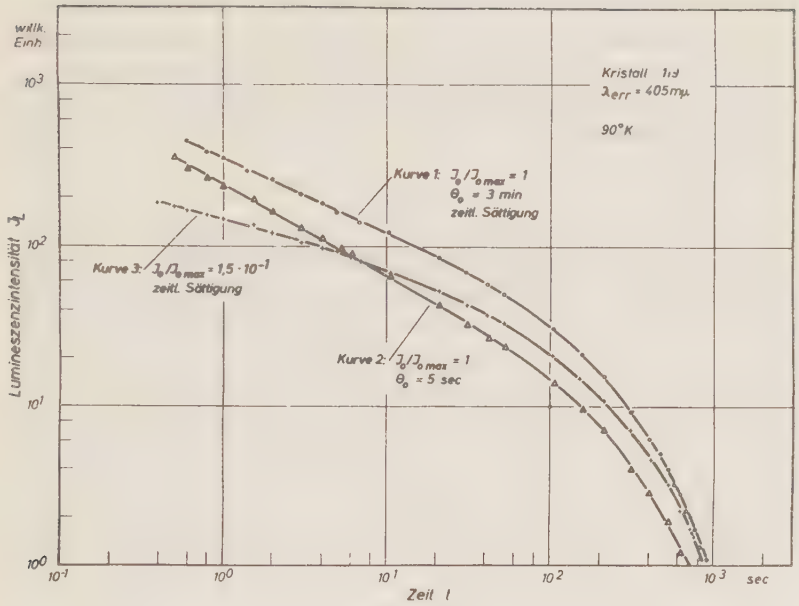


Abb. 5 Abklingen der Intensität der grünen Lumineszenz J_L mit der Zeit t an einem Cu-dotierten Kristall (Dunkelleitfähigkeit bei Zimmertemperatur $\sigma = 2{,}7.10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$), nach Anregung mit verschiedenen Bestrahlungsstärken J_o, bzw. nach unterschiedlichen Anregungsdauern θ_o. Abschaltung der Anregung bei t = 0. T = 90 °K. Anregung im Absorptionsausläufer (λ_{err} = 405 mμ), $J_{o\,max} \approx 6900$ Watt/m^2. Bei $J_o/J_{o\,max} = 1$ änderten sich die bei kleinen t gemessenen Nachleuchtintensitäten bei Steigerung der Anregungsdauer über θ_o = 1 min nicht mehr.

fähigkeit (teilweise ohne absichtliche Dotierung) bei der gleichen Temperatur und etwa mit gleicher Anregungsintensität liefern qualitativ das gleiche Ergebnis, wenn sich auch von Kristall zu Kristall die Potenz n des anfänglichen Potenzgesetzes etwa zwischen 0,3 und 0,7 ändert und die Zunahme der Steigung für große t im einzelnen nicht einheitlich erfolgt. Eine systematische Abhängigkeit des Abklingverhaltens von der bei Zimmertemperatur gemessenen Dunkelleitfähigkeit der Kristalle war für Leitfähigkeiten zwischen $6.10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1} < \sigma < 9{,}5\Omega^{-1}cm^{-1}$ jedoch nicht festzustellen. Auch ein Einfluß der Cu-Konzentration wurde nicht beobachtet.

Die Intensität des Nachleuchtens $J_L(t)$ zu einer bestimmten Zeit t nach Abschaltung der Anregung wächst mit zunehmender Anregungsdauer bis zu einem Sättigungswert, der für Zeiten zwischen $0{,}3sec < t < 10sec$ etwa mit derselben Anregungsdauer Θ_o erhalten wird. Bei T = 90 °K und Anregung mit maximal verfügbarer Intensität der Wellenlänge $\lambda = 405$ mμ war dieser Sättigungswert in praktisch allen Fällen mit einer Anregungsdauer von $\Theta_o \approx 20sec$ erreicht, unter anderen Anregungsbedingungen lagen die zur Erzielung der zeitlichen Sättigung notwendigen Anregungsdauern zwischen $0{,}5sec < \Theta_o < 10min$. Speziell waren bei kleineren Bestrahlungsstärken größere Anregungsdauern erforderlich, während bei steigender Temperatur kleinere Anregungsdauern ausreichten. Ein typisches Beispiel für den Einfluß der Anregungsdauer auf die Nachleuchtintensität bei verschiedenen Bestrahlungsstärken ist in Abb. 6 dargestellt. Der Einfluß der Bestrahlungsstärke auf den mit genügend langer Anregungsdauer Θ_o erreichten Grenzwert der Nachleuchtintensität war, besonders bei hohen Bestrahlungsstärken und tiefen Temperaturen, bei allen untersuchten Kristallen verhältnismäßig gering. Charakteristisch ist z.B. Abb. 7. Hier ist die Intensität des Nachleuchtens 1,2sec bzw. 6sec nach Abschaltung der Anregung aufgetragen als Funktion der Bestrahlungsstärke. (Die Anregungsdauern waren dabei so gewählt, daß jeweils die zeitliche Sättigung erreicht wurde). Die 1,2sec nach Abschaltung der Anregung gemessene Intensität nimmt bei Reduktion der Bestrahlungsstärke nur langsam ab, bei Erniedrigung von J_o um den Faktor 10 ändert sie sich nur um etwa 40%. Erst an der unteren Grenze des Meßbereichs deutet sich ein linearer Zusammenhang zwischen Bestrahlungsstärke und Nachleuchtintensität an.

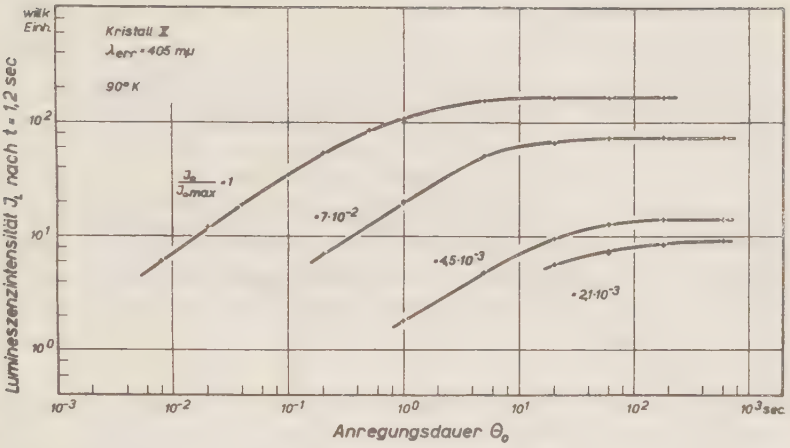


Abb. 6 Intensität J_L der grünen Lumineszenz 1,2 sec nach Abschaltung der Anregung in Abhängigkeit von der Anregungsdauer Θ_o bei verschiedenen Anregungsintensitäten J_o. T = 90 °K. Anregung im Absorptionsausläufer (λ_{err} = 405 mμ), $J_{o\,max} \approx 6900$ Watt/m^2. Ein ähnliches Bild ergibt sich für t = 6 sec, die zeitliche Sättigung wird ungefähr bei den gleichen Anregungsdauern erreicht.

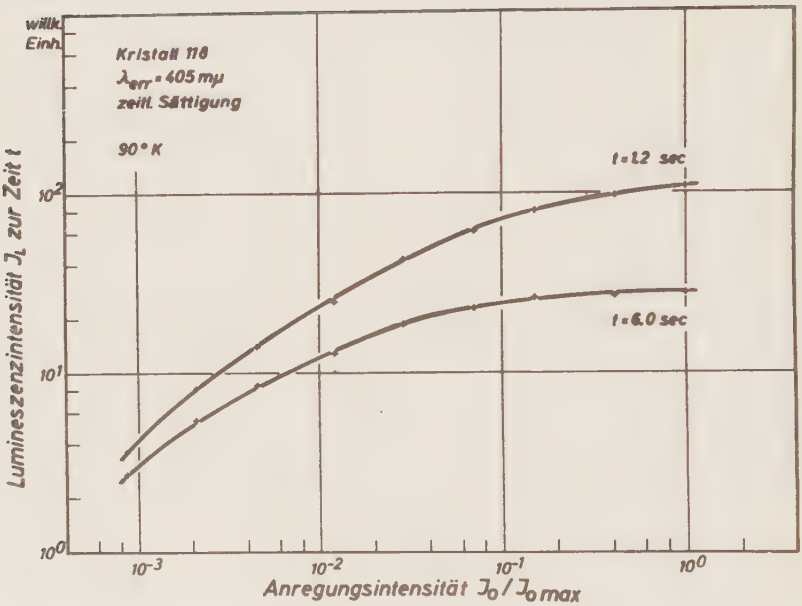


Abb. 7 Intensität J_L der grünen Lumineszenz 1,2 bzw. 6 sec nach Abschaltung der Anregung in Abhängigkeit von der Anregungsintensität J_o. T = 90 °K. Anregung im Absorptionsausläufer (λ_{err} = 405 mμ), jeweils bis zur zeitlichen Sättigung. $J_{o\,max} \approx 6900$ Watt/m^2.

Für t = 6 sec wird dieses Verhalten der Nachleuchtintensität als Funktion der Anregungsintensität noch ausgeprägter. Erfolgt die Anregung nicht bis zur zeitlichen Sättigung, sondern wählt man für alle Intensitäten eine konstante Anregungsdauer, die in keinem Fall in die zeitliche Sättigung führt, so erhält man einen ähnlichen Verlauf, die Abhängigkeit von der Anregungsintensität ist dann allerdings stärker.

Anregungsdauer θ_o und Bestrahlungsstärke J_o beeinflussen gleichzeitig mit der zu einer bestimmten Zeit t gemessenen Nachleuchtintensität in charakteristischer Weise die gesamte Form der Abklingkurve. Wird die Anregung nicht bis zur zeitlichen Sättigung durchgeführt, so verläuft das Abklingen zu Beginn merklich schneller, als bei Anregung in die Sättigung (Kurve 2 in Abb. 5). Umgekehrt erfolgt das Abklingen bei kleinen t langsamer, wenn die Anregungsintensität verringert wird (Kurve 3 in Abb. 5). (Eine Überschneidung der zu verschiedenen Bestrahlungsstärken gehörenden Abklingkurven, wie sie in [14] berichtet wird, wurde innerhalb des Meßbereichs jedoch nicht gefunden).

Der zeitliche Verlauf des Abklingens hängt stark von der Temperatur der Probe ab. In Abb. 8 ist ein Beispiel für den Verlauf des Lumineszenzabklingens bei verschiedenen Temperaturen zwischen 90 °K und 190 °K dargestellt. Steigert man die Probentemperatur von 90 auf etwa 105 °K, so wird der Verlauf der Abklingkurve bei kleinen Zeiten t flacher, bei großen t steiler. Weitere Temperaturerhöhung resultiert in einem im gesamten Beobachtungsbereich schnelleren Abklingen, bis sich bei 133 °K beginnend wieder ein langsamerer Abklingverlauf ausprägt. Oberhalb etwa 160 °K werden die Abklingkurven wieder zunehmend steiler, die Intensitäten $J_L(t)$ sind jedoch wesentlich geringer. Für T > 190 °K konnte zwischen 0,5 und 6 sec keine meßbare Nachleuchtintensität festgestellt werden.

Zur Zusammenfassung der in Abb. 8 gezeigten Temperaturabhängigkeit des Abklingens ist in Abb. 9 die Größe

$$\tau^*(t) = - \left(\frac{d \ln J_L(t)}{dt} \right)^{-1}$$

für zwei verschiedene Zeiten t als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur aufgetragen. Da das Abklingen der Lumineszenz nicht nach einem Exponentialgesetz erfolgt, hängt die "momentane Zeitkonstante" τ^* von der

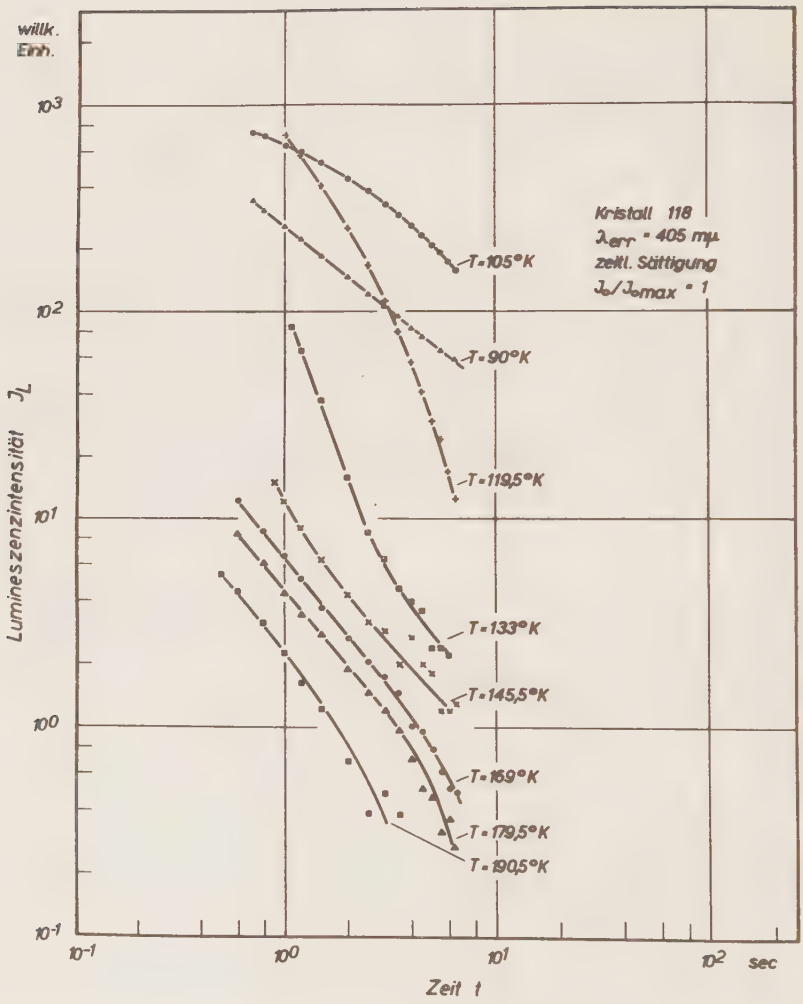


Abb. 8 Abklingen der Intensität der grünen Lumineszenz J_L mit der Zeit t bei verschiedenen Temperaturen T. Anregung im Absorptionsausläufer (λ_{err} = 405 mμ), jeweils bis zur zeitlichen Sättigung. $J_{o\,max} \approx 6900$ Watt/m^2.

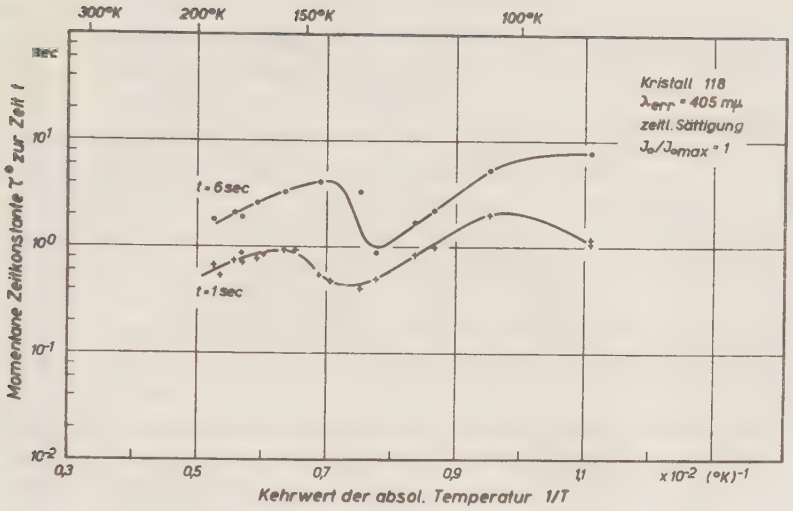


Abb. 9 Momentane Zeitkonstante τ^* der in Abb. 8 gezeigten Abklingkurven bei verschiedenen Zeiten t in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur. Abschaltung der Anregung bei t = 0.

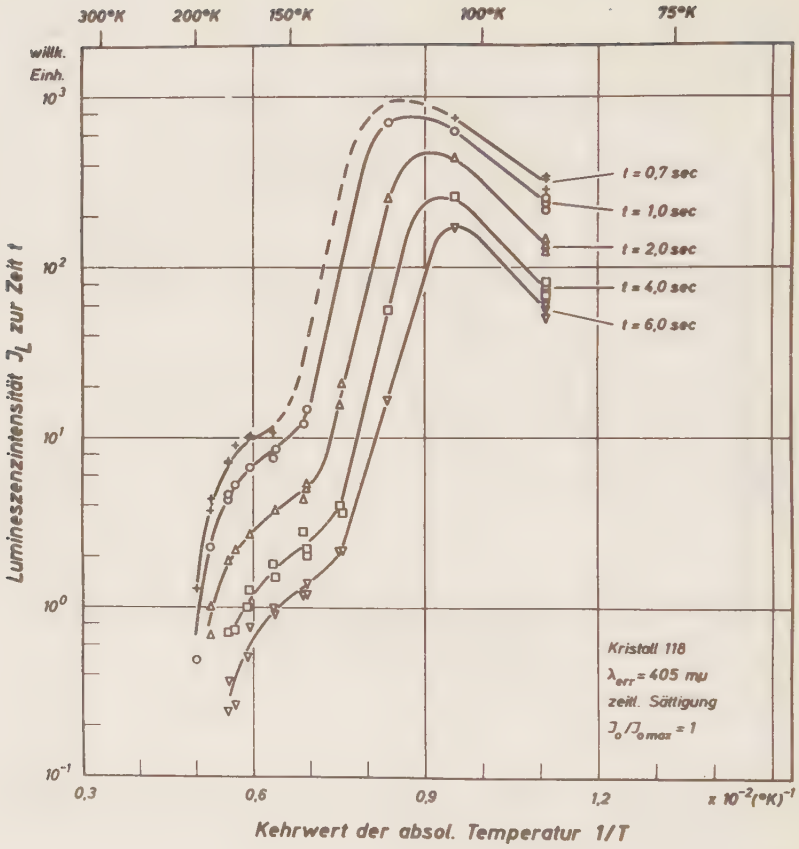


Abb. 10 Intensität der grünen Lumineszenz J_L zu verschiedenen Zeiten t nach Abschaltung der Anregung in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur, bei der das Abklingen beobachtet wird (vergl. Abb. 8).

Zeit t nach Abschaltung der Anregung ab, die Temperaturabhängigkeit ist jedoch für beide Zeiten im Prinzip gleich: Mit steigender Temperatur durchläuft $\tau^*(t)$ zwei Maxima, die sich bei größerem t zu tieferen Temperaturen verschieben. Ergänzend hierzu bringt Abb. 10, (ebenfalls für verschiedene t) den Verlauf der Nachleuchtintensität $J_L(t)$ als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur: Für alle t zeigt $J_L(t, T)$ ein ausgeprägtes und ein angedeutetes Maximum, die sich beide mit wachsendem t zu tieferen Temperaturen verschieben.

Nach Anregung im Absorptionsausläufer (λ_{err} = 405 mμ) konnte das "langsame" Nachleuchten am besten verfolgt werden. Bei entsprechend tiefen Temperaturen wurde es aber auch nach Anregung mit der Hg-Linie λ = 366 mμ und nach Elektronenbeschuß beobachtet. (Anregung mit λ = 435 mμ lieferte weder eine meßbare Gleichgewichtslumineszenz noch ein Nachleuchten). Unterschiedlich war bei den verschiedenen Anregungsarten die Intensität des Nachleuchtens relativ zur Gleichgewichtslumineszenz: Während bei Anregung mit maximal verfügbarer Bestrahlungsstärke der Linie λ = 405 mμ die Intensität 1,2 sec nach Abschaltung der Anregung noch etwa 2 bis 6% der Gleichgewichtsintensität betrug, lag der entsprechende Wert für λ_{err} = 366 mμ bei 0,25 bis 0,9 %. Elektronenbeschuß lieferte ein Nachleuchten mit der etwa 10^{-4}-fachen Intensität der stationären Lumineszenz. Diese Zahlenwerte sind wegen der unterschiedlichen Anregungsbedingungen jedoch nur schwer vergleichbar.

3) Schnelles Abklingen der grünen Lumineszenz

Das schnelle Abklingen der grünen Lumineszenz des Zinkoxyds wurde bereits in verschiedenen früheren Arbeiten sowohl an Pulverproben [12, 16] als auch an Einkristallen [6] untersucht. Bei Zimmertemperatur ergab sich dabei in beiden Fällen ein in erster Näherung exponentielles Abklinggesetz, dessen Zeitkonstante bei Einkristallen von der Dunkelleitfähigkeit abhing und zwischen 5 und 25.10^{-6} sec lag. Nach einer Intensitätsabnahme um etwa eine Größenordnung waren bei Einkristallen Abweichungen vom Exponentialgesetz angedeutet, die jedoch wegen zu geringer Empfindlichkeit der Meßanordnung nicht genauer untersucht werden konnten. Daneben wurden an Pulverproben bei tieferen Temperaturen grundsätzlich andere Abklinggesetze gefunden [12, 16]. Deshalb wurde das schnelle Abklingen der grünen Lumineszenz von ZnO-Einkristallen nochmals einer genaueren Betrachtung unterzogen und

der zeitliche Verlauf des schnellen Abklingens an 4 Kristallen verschiedener Dunkelleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Anregung erfolgte dabei stets in der Eigenabsorption (λ_{err} = 366 mμ).

Die für Zimmertemperatur erhaltenen Ergebnisse bestätigen insofern die früheren Beobachtungen, als sich der Beginn des Abklingens wieder durch ein Exponentialgesetz annähern ließ, dessen Zeitkonstante zwischen 7.10^{-6} und 26.10^{-6}sec lag. Bei größeren Zeiten traten jedoch bei allen Kristallen beträchtliche Abweichungen vom Exponentialgesetz auf. In einigen Fällen konnte der Verlauf der Nachleuchtintensität bei größerem t wieder durch eine Exponentialfunktion angenähert werden, der beschränkte Meßbereich erlaubte aber keine eindeutige Aussage. Eine elementare Funktion zur Beschreibung des gesamten Abklingvorganges wurde nicht gefunden.

Die Temperatur des Kristalls hat in bestimmten Temperaturbereichen auch auf den Verlauf des schnellen Abklingens großen Einfluß. In Abb. 11 sind z.B. die an einem Kristall bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Abklingkurven zusammengefaßt (die Intensität des Nachleuchtens ist dabei jeweils normiert auf die am Ende der Anregung gemessene Lumineszenzintensität). Beginnend bei Zimmertemperatur erfolgt das Abklingen der Lumineszenz mit fallender Temperatur langsamer. Bereits eine geringe Temperaturerniedrigung hat eine gut meßbare Änderung der Abklingkurve zur Folge. Bei Temperaturen zwischen 250 °K und 200 °K macht sich dann zu Beginn des Abklingens wieder ein schnellerer Abfall des Nachleuchtens bemerkbar, der sich bei weiterer Temperaturerniedrigung über immer größere Bereiche der Abklingkurve erstreckt. Mit zunehmender Ausprägung des schnelleren Abfalls wird der Temperatureinfluß schwächer, in Abb. 11 am besten zu erkennen an den praktisch zusammenfallenden Abklingkurven für 109 °K und 78 °K.

Zusammengefaßt ist die Temperaturabhängigkeit des Abklingvorgangs in Abb. 12. Wie in Abb. 9 ist wieder die "momentane Zeitkonstante" $\tau^*(t)$ aufgetragen als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur. In dieser Darstellung läßt sich der Temperatureinfluß auf das Abklingen besser übersehen: Mit fallender Temperatur steigt $\tau^*(t)$ für alle Zeiten t zuerst an, durchläuft einen Höchstwert und geht dann auf einen nahezu temperaturunabhängigen Wert zurück, wobei der Höchstwert bei größeren Zeiten erst bei tieferen Temperaturen erreicht wird. Die geschlossene

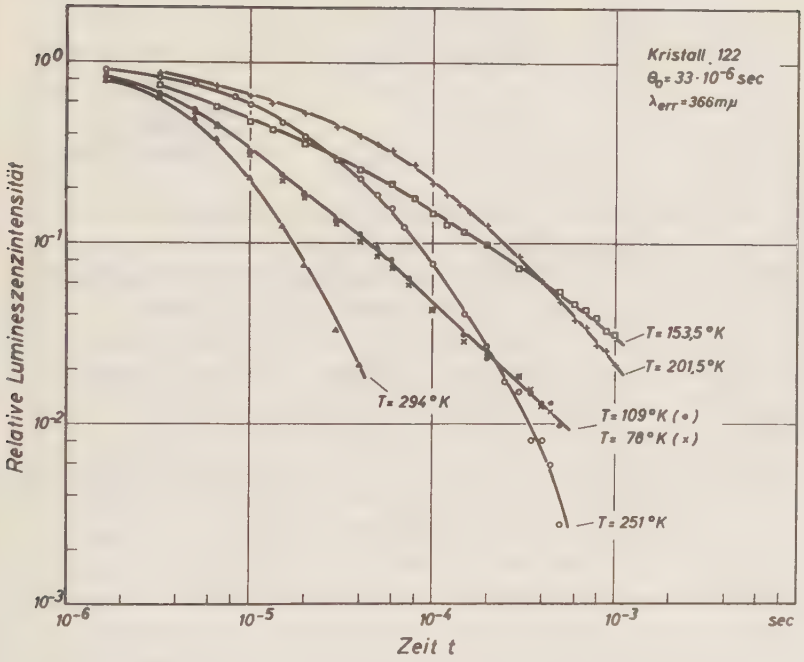


Abb. 11 Abklingen der Intensität der grünen Lumineszenz J_L mit der Zeit t bei verschiedenen Temperaturen T. Die Intensität des Nachleuchtens ist jeweils auf die am Ende der Anregung gemessene Lumineszenzintensität normiert. Anregung in der Eigenabsorption (λ_{err} = 366 mμ), Anregungsdauer bei allen Temperaturen $\Theta_o = 33.10^{-6}$ sec. Abschaltung der Anregung bei t = 0. (Doppelt logarithmischer Maßstab!)

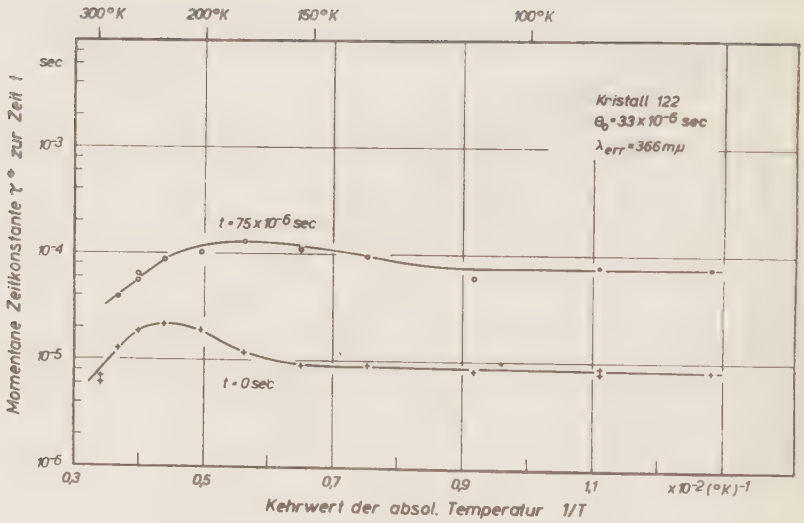


Abb. 12 Momentane Zeitkonstante τ^* der in Abb. 11 gezeigten Abklingkurven bei verschiedenen Zeiten t in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur. Abschaltung der Anregung bei t = 0. Die für t = 0 aufgetragenen Zeitkonstanten sind aus dem Beginn der Abklingkurven bestimmt. λ_{err} = 366 mμ.

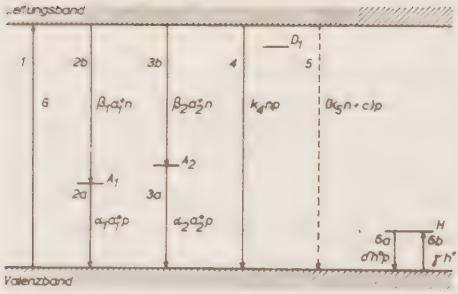
Beschreibung des Abklingvorgangs durch eine Exponentialfunktion ist bei keiner Temperatur möglich. Zwar erhält man jeweils für kleine Bereiche der Abklingkurve näherungsweise konstante Werte von τ^*, doch wären zur gesamten Beschreibung des Abklingvorgangs im allgemeinen mindestens drei verschiedene Exponentialfunktionen notwendig.

IV. Diskussion

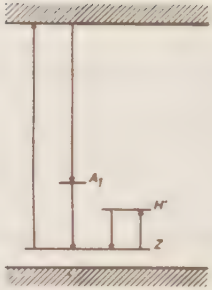
1) Energietermschema

Frühere Untersuchungen der Lumineszenz des Zinkoxyds [1, 2, 4, 5, 7] haben zur Annahme des in Abb. 13 dargestellten Energietermschemas geführt. Die eingetragenen Pfeile sollen jeweils Elektronenübergängen entsprechen. Durch die Anregung im Gebiet der Eigenabsorption oder durch Elektronenbeschuß werden freie Elektron-Loch-Paare gebildet, d.h. Elektronen werden aus dem Valenz- in das Leitungsband gehoben (Übergang 1). Die dann im Valenzband vorhandenen Defektelektronen können von den Aktivatoren A_1 und A_2 eingefangen werden (Übergänge 2a und 3a). Anschließend rekombinieren die Defektelektronen in den Aktivatortermen mit Elektronen aus dem Leitungsband, wobei es zur Emission grüner (Übergang 2b) oder gelber (Übergang 3b) Lumineszenz kommt. Weiter können Elektronen und Defektelektronen auch unter Emission ultravioletter Lumineszenz rekombinieren (Übergang 4); die Quantenenergie ist dann ungefähr gleich dem Bandabstand. (Hierzu ist zu bemerken, daß Übergang 4 zwar in Form der direkten Band-Band-Rekombination in Abb. 13 eingezeichnet ist, tatsächlich aber mindestens teilweise über die Bildung gebundener Excitonen abläuft [17]. Für die nachfolgenden Überlegungen dürfte dieser Umstand wegen des monomolekularen Zerfallsprozesses der Excitonen jedoch von untergeordneter Bedeutung sein). Aufgrund der niedrigen Quantenausbeute der gesamten Lumineszenz [2, 7] müssen daneben auch strahlungslose Rekombinationen in großer Zahl möglich sein, die symbolisch mit dem gestrichelt eingetragenen Übergang 5 erfaßt werden sollen.

Die ultraviolette Lumineszenzbande ist im Gegensatz zu der in [15] geäusserten Vermutung nicht an die Anregung mit Elektronenbeschuß geknüpft. Sie konnte bei optischer Anregung mit der Hg-Linie λ = 313 mμ einwandfrei nachgewiesen werden und zeigte bezüglich der spektralen Verteilung, der Intensitätsverhältnisse und der Polarisation die gleichen Eigenschaften wie bei Elektronenstrahlanregung.



a) Anregung in der Eigenabsorption



b) Anregung im Absorptionsausläufer

Abb. 13 Vereinfachtes Termschema zur Lumineszenz des Zinkoxyds, a) für den Fall der Anregung in der Eigenabsorption, b) für den Fall der Anregung im Absorptionsausläufer. Die Pfeile sollen für Elektronen mögliche Übergänge darstellen. Vernachlässigt ist, daß die Aktivatorniveaus A_1 und A_2 für die Übergänge 2a und 2b, bzw. 3a und 3b energetisch verschieden liegen können. Zur Vereinfachung sind weitere Haftterme H_i weggelassen, für die Übergänge entsprechend 6a und 6b möglich sind. Nicht eingetragen sind auch weitere Donatorniveaus und mögliche Akzeptorniveaus. Eine exaktere Darstellung hätte außerdem je ein Valenzband für $\vec{E} \parallel c$ und $\vec{E} \perp c$ zu berücksichtigen [7].

Zur Erklärung der mit der grünen Emissionsbande verbundenen Thermolumineszenz muß dieses Energieschema noch durch mindestens einen Haftterm H (Trap) ergänzt werden [5] . Wegen der bei tiefen Temperaturen noch relativ hohen Elektronen-Dunkelleitung des ZnO muß es sich dabei um Haftstellen für Defektelektronen handeln. Die durch die Anregung im Valenzband bereitgestellten Defektelektronen können von den Haftstellen eingefangen werden, die Haftstelle gibt ein Elektron an das Valenzband ab (Übergang 6a). Abhängig von der Temperatur ist auch der Umkehrprozeß möglich: Durch thermische Anregung werden Defektelektronen aus den Haftstellen befreit, Elektronen also aus dem Valenzband in die Haftterme gehoben (Übergang 6b). Daß die Defektelektronen von den Haftstellen an das Valenzband abgegeben werden, wird dadurch gestützt, daß bei orientierenden Messungen der Thermolumineszenz nach Elektronenstrahlanregung zwei Glowmaxima bei etwa 90 ^{o}K und 105 ^{o}K übereinstimmend im grünen und ultravioletten Spektralbereich beobachtet wurden (Abb. 14): Sobald sich im Valenzband Defektelektronen befinden, werden alle Lumineszenzbanden emittiert. Im Einklang hiermit steht das übereinstimmende Zeitverhalten des langsamen Nachleuchtens der ultravioletten und der grünen Lumineszenz bei 90 ^{o}K (Abb. 15): Wie noch gezeigt wird, läßt sich das langsame Nachleuchten erklären durch die Entleerung von Haftstellen durch thermische Anregung (im Gegensatz zur Thermolumineszenz allerdings bei konstanter Temperatur). Die Lumineszenzintensität muß dann für alle Übergänge proportional zur Defektelektronenkonzentration abnehmen, sofern die jeweiligen Teilübergänge hinreichend schnell aufeinanderfolgen.

Zur Vereinfachung sind in Abb. 13 alle Haftterme weggelassen, die nur zur Emission bestimmter Lumineszenzbanden führen (vergl. [5] und Abb. 14).

Um erklären zu können, daß der sichtbare Anteil der Lumineszenz bereits im Absorptionsausläufer angeregt werden kann und hierbei die gleichen Thermolumineszenzkurven auftreten [18] , wie man sie nach Elektronenbeschuß sowohl in der grünen als auch in der ultravioletten Emission findet (Abb. 14), ist eine Erweiterung des in Abb. 13 skizzierten Energietermschemas notwendig. Ein vernünftiges Modell ergibt sich, wenn man in einen Teil der "grünen" Rekombinationsprozesse (Übergang 2) Zwischenniveaus Z einschaltet, mit denen Haftterme H' gekoppelt sind, die von Z

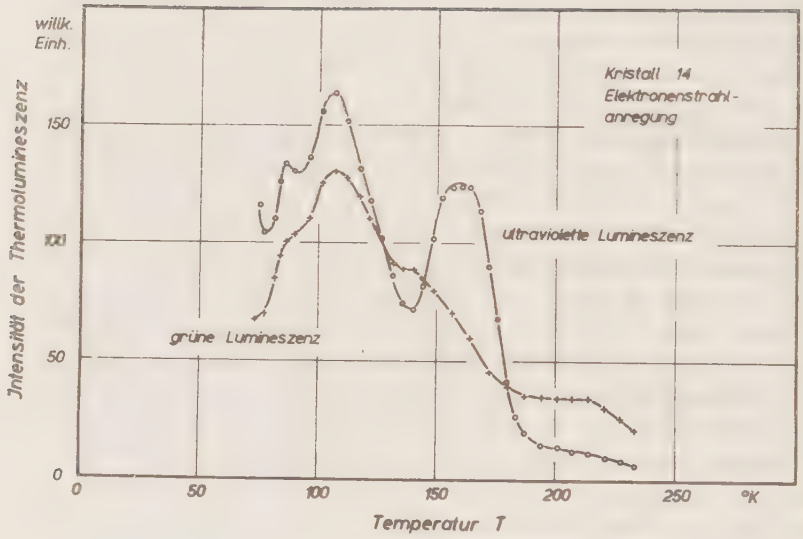


Abb. 14 Glowkurven nach Elektronenstrahlanregung.

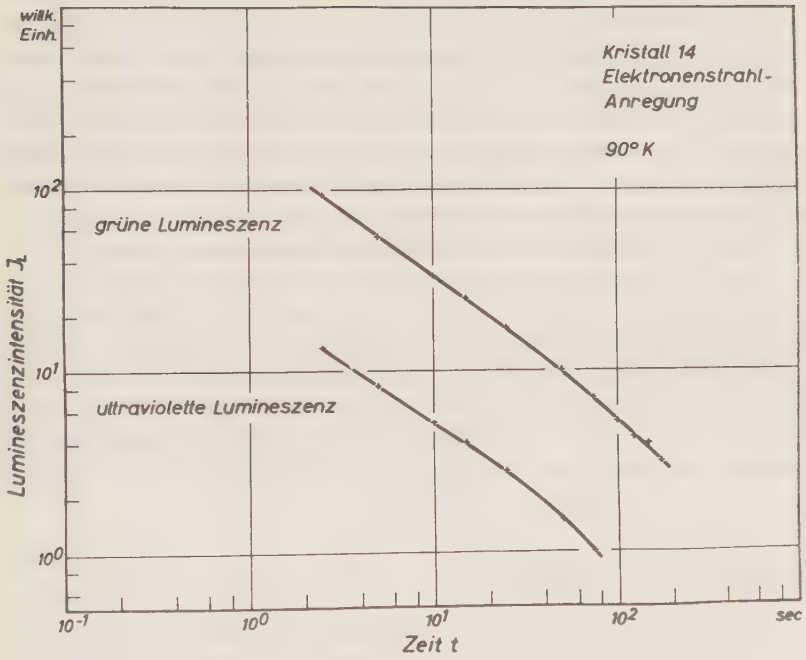


Abb. 15 Zeitlicher Verlauf des Abklingens der Intensität J_L der grünen und der ultravioletten Lumineszenz nach Elektronenstrahlanregung. Abschaltung der Anregung bei t = 0. T = 90 °K.

den gleichen energetischen Abstand haben wie die Haftterme H von der Valenzbandkante (s. Abb. 13). Die Ausläuferabsorption kann dann dadurch erklärt werden, daß Elektronen aus den Zwischenniveaus in das Leitungsband gehoben werden. Entsprechend ist bei der anschließenden Rekombination nur die Emission der grünen (evtl. auch die der gelben) Lumineszenzbande möglich. Die Lage der Thermolumineszenzmaxima bleibt ungeändert; die Haftstellen H, die neben der grünen auch eine ultraviolette Thermolumineszenz liefern, werden jedoch bei Anregung im Absorptionsausläufer nicht gefüllt. Welche Ursache das hier phänomenologisch eingeführte Störzentrum aus Zwischenniveau Z und Haftterm H' hat, ist unklar. Denkbar wäre, daß die "Zwischenniveaus" durch eine verzerrte Valenzbandkante gebildet werden, und die Haftterme am Ort der Banddeformation so mit verschoben werden, daß ihr energetischer Abstand vom Valenzband etwa konstant bleibt. Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der mit Elektronen besetzten Zwischenniveaus genügend groß ist und daß die verschiedenen Terme der Störzentren unabhängig voneinander besetzt werden können, folgt aus dem Modell im Prinzip der gleiche reaktionskinetische Ansatz wie nach Anregung in der Eigenabsorption (von Unterschieden in den Reaktionskonstanten sei abgesehen, außerdem entfällt der "ultraviolette" Übergang 4 und möglicherweise der "strahlungslose" Prozeß 5).

2) Reaktionskinetische Ansätze

Aus Abb. 13 ergibt sich für die zeitliche Änderung der Konzentration freier Defektelektronen p bei Berücksichtigung verschiedener Sorten von Aktivatoren A_i und Haftstellen H_i:

$$\frac{dp}{dt} = G - \sum_i \alpha_i \, a_i^o p - k_4 np - (k_5 n + C)p + \sum_i \gamma_i \, h_i^+ - \sum_i \delta_i \, h_i^o p \qquad (1)$$

In entsprechender Form erhält man für die Konzentration a_i^+ ionisierter Aktivatoren

$$\frac{da_i^+}{dt} = \alpha_i \, a_i^o p - \beta_i \, a_i^+ n \qquad a_i^+ + a_i^o = A_i \quad i = 1,2 \qquad (2a,b)$$

und für die Konzentration h_i^+ mit Defektelektronen besetzter Haftstellen:

$$\frac{dh_i^+}{dt} = \delta_i \, h_i^o p - \gamma_i \, h_i^+ \qquad h_i^+ + h_i^o = H_i \quad i = 1,\ldots n \qquad (3a,b)$$

Dazu kommt noch die Forderung der Elektroneutralität

$$p + \sum_i a_i^+ + \sum_i h_i^+ + \sum_i d_i^+ = n \qquad (4)$$

Dabei ist G die durch die Anregung gegebene Generationsrate von Defektelektronen, n die Elektronenkonzentration und d_i^+ die Konzentration ionisierter Donatoren D_i. α_i, β_i, γ_i, δ_i, k_4, k_5 und C sind Reaktionskonstanten und alle positiv. Für die ultraviolette Lumineszenz (Übergang 4) ist wieder direkte Band-Band-Rekombination bzw. Excitonenbildung aus freien Elektronen und Defektelektronen angenommen. Für die Übergangsrate der sogenannten strahlungslosen Prozesse (Übergang 5) wird ein empirischer Ansatz benutzt, der geeignet erschien, einige frühere Beobachtungen zur Lumineszenz des Zinkoxyds zu erklären [2, 7] .

Im Falle des stationären Zustands müssen alle zeitlichen Ableitungen verschwinden. Da zwischen 300 °K und 90 °K die Quantenausbeute aller strahlenden Prozesse zusammen höchstens etwa 10% beträgt [2, 4, 7] dürfen der zweite und dritte Term der rechten Seite von Gleichung (1) in erster Näherung vernachlässigt werden und man erhält

$$G \approx (k_5 n + C)p \qquad (5)$$

Das bedeutet, daß der Ablauf aller Rekombinationsprozesse im wesentlichen durch die sehr zahlreichen strahlungslosen Übergänge gesteuert wird. Unter der Voraussetzung, der Dissoziationsgrad der Aktivatoren für die grüne Lumineszenz sei gering ($a_1^o \gg a_1^+$), folgt dann für die Quantenausbeute η der grünen Lumineszenz [7]

$$\eta = \frac{\text{Zahl der emittierten Quanten}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}} \approx \frac{\alpha_1 A_1}{k_5 n + C} \qquad (6)$$

3) Temperaturabhängigkeit der stationären Lumineszenz

Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ mμ ist die Eindringtiefe

1, K (K ≙ Absorptionskonstante) für Temperaturen zwischen 90 °K und 293 °K stets klein gegen die Kristallabmessungen [2] . Da sich nach orientierenden Messungen in diesem Temperaturbereich auch die Reflexion an der Kristalloberfläche nicht wesentlich ändert, werden bei konstanter Bestrahlungsstärke bei allen Temperaturen gleich viele Quanten im Kristall absorbiert. Die in Abb. 3 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Intensität der grünen Lumineszenz stimmt daher näherungsweise mit der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute η überein und muß durch temperaturabhängige Faktoren in Gleichung (6) bedingt sein.

Eine Zunahme der Quantenausbeute strahlender Rekombinationsprozesse mit fallender Temperatur wird an vielen lumineszierenden Materialien beobachtet und erklärt durch die nach theoretischen Überlegungen zu erwartende monotone Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit für strahlungslose Rekombination [19] . Nach diesen Überlegungen ist es sinnvoll, die Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit C hypothetisch in Form eines Exponentialgesetzes anzusetzen [19] .

$$C = C_0 e^{-E^*/kT} \qquad (7)$$

(Der nur bei hoher Dunkelleitfähigkeit wichtige Term $k_5 n$ im Nenner von Gleichung (6) [7] wird zur Vereinfachung in der weiteren Diskussion vernachlässigt). Da die Reaktionskonstante α_1 nur schwach von der Temperatur abhängt ($\alpha_1 \sim \sqrt{T}$ [19]), muß der nichtmonotone Verlauf der Quantenausbeute (Abb. 3) dadurch gedeutet werden, daß der Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit für strahlungslose Prozesse in gewissen Temperaturbereichen eine Abnahme der Aktivatorkonzentration A_1 überlagert wird.

Hahn und Nink [11] nehmen zur Deutung qualitativ übereinstimmender Ergebnisse an ZnO-Pulvern an, die Aktivatorkonzentration werde verringert durch eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Donatoren und besetzten Defektelektronen-Haftstellen. Dabei wird die bisherige Vorstellung zugrunde gelegt, daß die mit zwei Elektronen besetzte

Sauerstofflücke als Donator wirkt, ein Elektron abgibt und im einfach ionisierten Zustand den neutralen Aktivator darstellt [7]. Durch die Coulombanziehung zwischen dem in einem Haftterm gefangenen Defektelektron und einem Elektron auf einem benachbarten Donatorniveau soll die Anregungsenergie des Donators erhöht werden. Dadurch sollen mit fallender Temperatur (d.h. mit steigender Haftstellenbesetzung) der Dissoziationsgrad der Donatoren und entsprechend die Aktivatorkonzentration abnehmen, bis bei einer bestimmten Temperatur alle Haftstellen besetzt sind.

Für eine genauere Diskussion ist der in [11] gemachte Vorschlag quantitativ etwas wenig präzisiert. Bei einfachen Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit strahlungsloser Prozesse in Form des Ansatzes (7) entsteht allerdings ein Widerspruch zwischen dem erwähnten Vorschlag und den in Abb. 3 gezeigten Meßergebnissen: Nach obigen Vorstellungen ist die Aktivatorkonzentration bei hohen und tiefen Temperaturen jeweils konstant und der Anstieg der Quantenausbeute mit fallender Temperatur sollte in beiden Temperaturbereichen nach dem gleichen Exponentialgesetz erfolgen. Die aus den Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen bestimmten Temperaturkoeffizienten E' unterscheiden sich dagegen beträchtlich, sie betragen 0,11 bis 0,3 eV für den Hochtemperaturanstieg gegenüber 0,013 bis 0,024 eV für den Tieftemperaturanstieg. Außerdem ist schwer einzusehen, daß keine Rekombination erfolgen soll, wenn von einem Donator-Haftterm-Komplex gleichzeitig Elektronen und Defektelektronen gebunden werden. Im Grunde liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der sogenannten Paarrekombination [20, 21] , wo die Rekombination an eng benachbarten Donatoren und Akzeptoren mit besonders großer Wahrscheinlichkeit erfolgt. Deshalb soll im folgenden von den gleichen Voraussetzungen ausgehend ein etwas anderer Deutungsversuch diskutiert werden.

Aus der Vorstellung, ionisierte Donatoren würden als Aktivatoren der grünen Lumineszenz wirken [7] , folgt bereits durch die Fermistatistik eine temperaturabhängige Aktivatorkonzentration.

Unter der Annahme, daß bei Zimmertemperatur alle Sauerstofflücken ein Elektron an das Leitungsband abgegeben haben (Störstellenerschöpfung), läßt sich dadurch der nichtmonotone Verlauf von η (Gleichung (6)) erklären: Solange Störstellenerschöpfung vorliegt, ist die Aktivatorkonzentration konstant und η wächst bei Temperaturabnahme mit dem Temperaturkoeffizienten $E' = E^*$. Bei tieferer Temperatur nimmt die Konzentration d_1^+ ionisierter Donatoren ab (Störstellenreserve) und damit auch die Aktivatorkonzentration, gemäß [22] :

$$A_1 = d_1^+ \sim T^{3/4} e^{-E_d/2kT} \qquad (8)$$

Von der relativ schwachen Abhängigkeit mit $T^{3/4}$ abgesehen, wird das Temperaturverhalten von η dann bestimmt durch $E' = E^* - E_d/2$. Daraus ergibt sich, falls $E_d/2 > E^*$ (Abnahme der Aktivatorkonzentration überwiegt), ein Maximum im Verlauf von η. Die Abnahme der Aktivierungsenergie E_d der Donatoren mit steigender Donatorbesetzung [23] erklärt den nochmaligen Anstieg der Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen: Die Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit strahlungsloser Prozesse überwiegt wieder die Abnahme der Aktivatorkonzentration ($E^* > E_d/2$).

Verglichen mit den aus Abb. 3 bestimmten Werten für $E' = E^*$ (0,11 - 0,3 eV) passen die von Bogner [23] angegebenen Aktivierungsenergien E_d größenordnungsmäßig in dieses Bild. Da E_d auch bei stärkerer Dotierung abnimmt [23] , wird verständlich, daß das Maximum von η bei den Kristallen mit höherer Dunkelleitfähigkeit schwächer ausgeprägt ist. Die in [11] berichtete und bei den vorliegenden Messungen teilweise ebenfalls angedeutete Verschiebung des Maximums zu tieferen Temperaturen bei reduzierter Anregungsintensität kann qualitativ erklärt werden bei Berücksichtigung der durch die Anregung gebildeten Photoelektronen: Das Gebiet der Störstellenerschöpfung wird bei umso höheren Temperaturen verlassen, je höher die Photoelektronenkonzentration ist. Die Voraussetzung, für die Sauerstofflücken würde bei Zimmertemperatur Störstellenerschöpfung vorliegen, läßt sich allerdings durch die Halleffektmessungen von Bogner [23] nicht begründen. Offenbar muß hier abgegangen werden von der bisherigen Annahme, bei Kristallen nicht zu hoher Dunkelleitfähigkeit würden alle Donatoren zur Aktivatorbildung beitragen. Dann kann in der Umgebung der Zimmertemperatur

für die Sauerstofflücken bereits Störstellenerschöpfung vorliegen, obwohl infolge anderer (energetisch tiefer liegender) Donatoren die Elektronenkonzentration noch mit der Temperatur ansteigt.

Auf eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit der bei Ausläuferanregung gemessenen Lumineszenzintensität (Abb. 4) muß vorläufig verzichtet werden. Infolge der großen Eindringtiefe ist hier nicht gewährleistet, daß bei allen Temperaturen gleich viele Quanten absorbiert werden. Das Temperaturverhalten der Lumineszenzintensität kann deshalb durch den nicht genügend genau bekannten Temperaturgang der Absorptionskonstanten beeinflußt sein.

4) Abklingen der Lumineszenz

Zur Diskussion der mit dem Abklingen der Lumineszenz zusammenhängenden Beobachtungen muß das reaktionskinetische Gleichungssystem (1) bis (4) im nichtstationären Fall gelöst werden. Wegen der Kopplung der Differentialgleichungen ist dies nicht mit einfachen Funktionen möglich. Es ist aber zu erwarten, daß sich folgende Abklingvorgänge im Abklingen der Lumineszenz bemerkbar machen:

1) Abklingen der durch die Anregung im Valenzband gebildeten Konzentration p freier Defektelektronen,
2) Abklingen der Konzentration a^+ mit Defektelektronen besetzter Aktivatoren,
3) Abklingen der Konzentration h^+ mit Defektelektronen besetzter Haftstellen durch thermische Energiezufuhr,
4) Abklingen der im obigen Gleichungssystem nicht erfaßten (und nur für die ultraviolette Lumineszenz wichtigen) Excitonenkonzentration x.

Dabei ist vorausgesetzt, die Dunkelleitfähigkeit sei stets groß gegen die Photoleitfähigkeit. Die Elektronenkonzentration n kann dann in den Gleichungen (1) und (2) als zeitlich konstant behandelt werden und Gleichung (4) spielt für den Ablauf der Rekombinationsprozesse keine Rolle.

Nachfolgend soll nun versucht werden, das unter verschiedenen Versuchsbedingungen beobachtete Lumineszenzabklingen den oben aufgeführten Abklingvorgängen zuzuordnen.

a) Langsame Abklingvorgänge

Das bei tieferen Temperaturen beobachtete "langsame" Lumineszenzabklingen läßt sich, wie bei anderen lumineszierenden Materialien [14, 19,] erklären durch die Entleerung von Haftstellen bei konstanter Temperatur (Übergang 6b in Abb. 13). Wegen der dabei notwendigen thermischen Energiezufuhr gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit γ_i bzw. für die mittlere Lebensdauer τ_i der eingefangenen Defektelektronen [14]

$$1/\tau_i = \gamma_i = s_i \, e^{-E_i/kT} \qquad (9)$$

E_i ist hier die Anregungsenergie der Haftstellensorte H_i, s_i eine Konstante (Stoßzahl), die für verschiedene Haftstellentypen verschieden sein kann. Die Entleerung der Haftstellen erfolgt deshalb bei genügend tiefen Temperaturen so langsam, daß dabei für die Defektelektronenkonzentration p und für die Konzentration ionisierter Aktivatoren a_i^+ quasistationäre Verhältnisse angenommen werden dürfen, d.h.

$$\frac{dp}{dt} \approx 0 \qquad \frac{da_i^+}{dt} \approx 0 \qquad i = 1,2 \qquad (10a,b)$$

Das Abklingen der Lumineszenz wird dann beschrieben durch die Gleichungen

aus (1): $$0 \approx -\frac{p}{\tau_p} - \sum_i \delta_i (H_i - h_i^+) p + \sum_i \frac{h_i^+}{\tau_i} \qquad (11)$$

aus (3): $$\frac{dh_i^+}{dt} = \delta_i (H_i - h_i^+) p - \frac{h_i^+}{\tau_i} \qquad i = 1,\ldots n \qquad (12)$$

Auf Grund der Voraussetzungen hoher Dunkelleitfähigkeit und geringer Quantenausbeute ist in Gleichung (11) eine mittlere Lebensdauer τ_p eingeführt, die freie Defektelektronen hätten, wenn keine Haftstellen vorhanden wären.

Eine analytische Lösung dieses Gleichungssystems ist nur möglich, wenn die Wahrscheinlichkeit $\delta_i H_i$ für Wiedereinfang eines Defektelektrons durch eine Haftstelle klein ist gegenüber der Rekombinationswahrscheinlichkeit $1/\tau_p$. Man erhält dann

$$h_i^+(t) \approx h_i^+(0) e^{-t/\tau_i} \tag{13}$$

$$p(t) \approx \sum_i \frac{\tau_p}{\tau_i} h_i^+(0) e^{-t/\tau_i} \tag{14}$$

Die nach der Anregungsdauer Θ_o erreichte Konzentration besetzter Haftstellen $h_i^+(\Theta_o)$, die als Ausgangswert $h_i^+(0)$ in Gleichung (13) eingeht, kann abgeschätzt werden, wenn man annimmt, während der gesamten Anregungsdauer liege im Valenzband bereits die Defektelektronenkonzentration p_o des stationären Zustandes vor: Aus (12) folgt mit $p_o = G\tau_p$

$$\Theta_o \gg \tau_p \qquad h_i^+(\Theta_o) \approx \frac{\delta_i p_o}{\delta_i p_o + 1/\tau_i} H_i \left(1 - e^{-(\delta_i p_o + 1/\tau_i)\Theta_o}\right) \tag{15}$$

Diese Abschätzung wird umso genauer, je kleiner $\delta_i H_i$ gegenüber $1/\tau_p$ ist. Da Untersuchungen der Symmetrie der Glowkurven von ZnO-Einkristallen auf eine geringe Wiedereinfangrate hindeuten [5], dürften die Gleichungen (13), (14) und (15) brauchbare Näherungen zur Diskussion des langsamen Abklingens darstellen.

Wegen (10b) folgt aus dem Modell für die durch die Übergangsraten der Übergänge 2b, 3b und 4 in Abb. 13 gegebene Intensität aller Lumineszenzbanden

$$J_L(t) \sim p(t) \approx \sum_i \frac{\tau_p}{\tau_i} \frac{\delta_i p_o}{\delta_i p_o + 1/\tau_i} H_i \left(1 - e^{-(\delta_i p_o + 1/\tau_i)\Theta_o}\right) e^{-t/\tau_i} \tag{16}$$

Damit im Einklang steht die beobachtete Übereinstimmung im zeitlichen Verlauf des Abklingens der grünen und der ultravioletten Lumineszenz (Abb. 15).

Eine genauere Diskussion von Gleichung (16) kann qualitativ die beobachteten Einflüsse von Anregungsdauer, Bestrahlungsstärke und Temperatur auf das "langsame" Nachleuchten (Abb. 5 bis 10) erklären. Die starke Temperaturabhängigkeit des Abklingens stützt die Vorstellung, daß das Nachleuchten durch Haftstellenentleerung verursacht wird. Der Abklingverlauf selbst, der sich in Form einer Überlagerung von Exponentialfunktionen aus dem Modell ergibt, kann allerdings nicht direkt mit den Meßergebnissen verglichen werden: Zwar konnte die in Abb. 5 dargestellte Abklingkurve 1 mit einer Genauigkeit von etwa 2% beschrieben werden durch die Summe von fünf Exponentialfunktionen mit Zeitkonstanten zwischen 0,5sec und 250sec; eine solche Zerlegung ist aber aus mathematischen Gründen nicht eindeutig. Andererseits ist ein einfaches Abklinggesetz nicht zu erwarten, da das Haftstellenspektrum von ZnO-Einkristallen relativ kompliziert zu sein scheint: Thermolumineszenzmessungen [5] lieferten zwei Glowmaxima bei etwa 105 °K und 165 °K und Andeutungen von zwei weiteren bei 90 °K und 210 °K (vergl. Abb. 14), außerdem ist nach orientierenden Messungen [18] noch mit Glowmaxima bei T<90 °K zu rechnen. Die unterschiedliche Beeinflussung des zeitlichen Verlaufs des Abklingens durch Anregungsdauer und Anregungsintensität (Abb. 5) weist daraufhin, daß bei T = 90 °K mindestens zwei Sorten von Haftstellen am Nachleuchten merklich beteiligt sind. Die Haftstellenlebensdauer, die man mit Hilfe von (9) aus den Parametern des Glowmaximums bei 105 °K ($s = 3.10^7 sec^{-1}$, E = 0,17 eV) für T = 90 °K berechnet, liegt mit $\tau \approx 100$sec in der Größenordnung der beobachteten Zeitkonstanten.

Diskussion der Abb. 5 bis 10

Für genügend große Anregungsdauer θ_o

$$\theta_o \gg \frac{1}{\delta_i p_o + 1/\tau_i} \qquad (17)$$

folgt aus Gleichung (16) ein von θ_o unabhängiger Grenzwert der bei einer festen Zeit t nach Abschaltung der Anregung gemessenen Lumineszenzintensität, entsprechend den in Abb. 6 aufgetragenen Meßergebnissen. Aus Beziehung (17) ersieht man sofort, daß dieser Grenzwert mit

kleineren Θ_o erreicht wird, wenn die Bestrahlungsstärke und damit p_o erhöht wird oder wenn die Haftstellenlebensdauern τ_i abnehmen durch Beobachtung des Abklingens bei höheren Temperaturen.

Auch die beobachtete Abhängigkeit der Nachleuchtintensität von der Bestrahlungsstärke (Abb. 7) kann mit Gleichung (16) qualitativ erklärt werden: Bei hohen Bestrahlungsstärken, d.h.

$$\delta_i p_o \gg 1/\tau_i \qquad (18)$$

werden bei genügend langer Anregung (Beziehung (17)) fast alle Haftstellen mit Defektelektronen besetzt und die Intensität des Nachleuchtens wird weitgehend unabhängig von der Bestrahlungsstärke. Dagegen ist bei kleinen Anregungsintensitäten ($\delta_i p_o \ll 1/\tau_i$) ein linearer Zusammenhang zwischen den Intensitäten des Nachleuchtens und der Anregung zu erwarten. Da in grober Beschreibung von Gleichung (16) bei größeren Zeiten vor allem langlebige Haftstellen das Nachleuchten verursachen, nimmt bei größerem t der Einfluß der Bestrahlungsstärke ab (Abb. 7): Bei fester Anregungsintensität kann Ungleichung (18) umso besser erfüllt werden, je größer τ_i ist. Umgekehrt wird die Abhängigkeit von der Anregungsintensität stärker, wenn die Anregungsdauer verkürzt wird. Im Grenzfall sehr kleiner Θ_o folgt aus Gleichung (16) für alle Bestrahlungsstärken Proportionalität zwischen Nachleucht- und Anregungsintensität.

Wegen der Ungleichungen (17) und (18) beeinflußt bei sonst festgehaltenen Bedingungen und vergleichbaren Reaktionskonstanten δ eine Reduzierung der Anregungsdauer Θ_o in erster Linie die Besetzung langlebiger Haftstellen, während eine Verringerung der Bestrahlungsstärke zuerst in der Besetzung kurzlebiger Haftstellen merkbar wird. Bei kleinem Θ_o sollte deshalb wegen der relativ stärkeren Besetzung kurzlebiger Haftstellen bei kleinen t die Lumineszenz "schneller" abnehmen als nach Anregung zur zeitlichen Sättigung. Im Gegensatz dazu sollte das Abklingen zu Beginn langsamer erfolgen, wenn mit kleinen Intensitäten angeregt wurde. Diesen Aussagen entsprechen qualitativ die in Abb. 5 (Kurve 2 und 3) gezeigten Meßergebnisse, vorausgesetzt, daß bei T = 90 °K und maximal verfügbarer Anregungsintensität wenigstens für eine Sorte von Haftstellen

$\delta_i p_o$ und $1/\tau_i$ von gleicher Größenordnung sind.

Da die Lebensdauer aller Haftstellen nach Beziehung (9) exponentiell von der Temperatur abhängt, steht die in Abb. 8 erkenntliche starke Temperaturabhängigkeit qualitativ im Einklang mit der Beschreibung des "langsamen" Nachleuchtens durch Haftstellenentleerung. Die im Temperaturverlauf der momentanen Zeitkonstante $\tau^*(t)$ (Abb. 9) auftretenden Maxima sind durch die Überlagerung verschiedener Entleerungsprozesse zu erklären: Bei festem t machen sich wegen der bei Temperaturerhöhung abnehmenden Lebensdauern nacheinander verschiedene Haftstellensorten bemerkbar. Dabei kann im Übergangsgebiet unter Umständen $\tau^*(t)$ mit steigender Temperatur zunehmen. Mit dieser Vorstellung stimmt überein, daß die Maxima für kleine t bei höheren Temperaturen liegen. Die Temperaturabhängigkeit der zu einer festen Zeit t gemessenen Nachleuchtintensität $J_L(t)$ (Abb. 10) ist so zu verstehen, daß mit steigender Temperatur nach Gleichung (16) $J_L(t)$ einerseits mit τ_p/τ_i zunimmt (die Haftstellen geben in der Zeiteinheit mehr Defektelektronen ab), andererseits mit $\exp(-t/\tau_i)$ abnimmt (das Abklingen erfolgt zunehmend vor der gewählten Zeit t). Sofern die Lebensdauern der einzelnen Haftstellensorten genügend verschieden sind und $\delta_i p_o \gg 1/\tau_i$ ergibt sich aus Gleichung (16) ein Maximum von $J_L(t)$ etwa bei der Temperatur, für die die Lebensdauer der betreffenden Haftstelle gleich der gewählten Zeit t wird.

Aus den in Abb. 7 gezeigten Meßergebnissen läßt sich die Reaktionskonstante δ abschätzen, wenn man annimmt, daß die zur Zeit t = 6sec beobachtete Nachleuchtintensität J_L verursacht wird durch Haftstellen mit einer Lebensdauer von ebenfalls etwa 6sec. Da bei Verringerung der Bestrahlungsstärke $J_o/J_{o\,max}$ von 1 auf $1{,}5.10^{-2}$ J_L etwa auf die Hälfte abgenommen hat, erhält man ungefähr

$$\delta p_{o\,max} = \delta G_{max} \tau_p \approx 10\ sec^{-1}$$

Die Generationsrate berechnet sich aus der bei $\lambda = 405$ mμ maximal verfügbaren Bestrahlungsstärke von 6900 W/m^2 bei schwacher Absorption von $K \approx 1\ mm^{-1}$ [24] zu $G_{max} \approx 1{,}4.10^{19} sec^{-1} cm^{-3}$ (Reflexion an der

Kristalloberfläche vernachlässigt). Mit einer vernünftig erscheinenden Annahme über die Lebensdauer freier Defektelektronen von $\tau_p < 5.10^{-8}$ sec [25] folgt

$$\delta > 10^{-11}\ \mathrm{sec}^{-1}\,\mathrm{cm}^3$$

Anregungsenergie E und Stoßzahl s einer Haftstellensorte können bestimmt werden aus der Temperaturverschiebung des in Abb. 10 ausgeprägten Maximums bei Veränderung von t. Wie schon erwähnt, ist in einem Maximum des Temperaturverlaufs der zur Zeit t gemessenen Nachleuchtintensität die Lebensdauer einer Haftstellensorte ungefähr gleich t und eine entsprechende Auswertung der Abb. 10 liefert:

Abklingen: $E \approx 206$ meV $\quad s \approx 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$

Dabei dürfte es sich um die dem Glowmaximum bei 105 °K zugeordnete Haftstelle handeln, für die in [5] angegeben wird

Thermolumineszenz: $E \approx 170$ meV $\quad s \approx 3.10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$

Die Zahlenwerte für E stimmen näherungsweise überein, während sich, vermutlich wegen zu stark vereinfachter Beschreibung des Abklingprozesses, der Stoßzahlparameter aus den Abklingmessungen zu groß ergibt.

Die Gesamtkonzentration H aller Haftstellen kann unter der Annahme, die Reaktionskonstante δ_i sei für alle Haftstellensorten etwa gleich ($\delta_i \approx \delta$; i = 1, ... n), abgeschätzt werden aus einer bisher nicht erwähnten Beobachtung des Anklingens der Lumineszenz bei tiefen Temperaturen: Praktisch sofort nach Einschaltung der Anregung stellte sich ein "Anfangswert" der Lumineszenzintensität ein, der etwa die Hälfte des stationären Wertes betrug. Nimmt man an, daß dieser Lumineszenzintensität die (bei genauer Diskussion des Anklingens aus Gleichung (1) berechenbare) quasistationäre Defektelektronenkonzentration

$$P_1 \approx \frac{G}{1/\tau_p + \sum_i \delta_i H_i} \approx \frac{G}{1/\tau_p + \delta H} \qquad (19)$$

zugrunde liegt, die sich im Valenzband einstellt, so lange die Haftstellen noch weitgehend unbesetzt sind, so folgt mit $G_{max} \approx 1{,}4.10^{19}\,\mathrm{sec}^{-1}\mathrm{cm}^{-3}$ und $\delta p_{o\,max} \approx 10\,\mathrm{sec}^{-1}$ (Abb. 7)

$$H \approx G_{max}/\delta p_{o\,max} \approx 10^{18}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

Diese Haftstellenkonzentration ist zwar etwas hoch, aber nicht gerade unwahrscheinlich.

b) Schnelle Abklingvorgänge

Das bereits früher bei Zimmertemperatur untersuchte "schnelle" Abklingen der grünen Lumineszenz von ZnO-Einkristallen [6] wurde bisher der Abnahme der Konzentration freier Defektelektronen zugeschrieben. Diese Interpretation kann nicht mehr aufrecht erhalten werden: Erstens erscheinen die beobachteten Zeitkonstanten von etwa 10^{-5} sec für die Lebensdauer freier Defektelektronen zu groß [19], zweitens fand Solbrig [25], daß nach intensiver Elektronenstrahlanregung die ultraviolette Lumineszenz wesentlich schneller abklingt als die grüne, während die bisherige Vorstellung gleiches Abklingverhalten verlangt.

Die jetzt vorliegenden Ergebnisse sprechen viel mehr dafür, daß das in der Umgebung der Zimmertemperatur beobachtete Nachleuchten der grünen Lumineszenz (Abb. 11 und 12) ebenfalls durch Haftstellenentleerung bedingt ist: Die aus den bekannten Haftstellenparametern ($s = 5 \cdot 10^{7}\,sec^{-1}$, $E = 0{,}17$ eV [5]) für $T = 300\,^{o}K$ berechnete Haftstellenlebensdauer von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ sec ist mit den bei dieser Temperatur aus dem Beginn des Abklingens bestimmten "momentanen Zeitkonstanten" τ^{*} vergleichbar. Auch erhält man aus der Temperaturabhängigkeit von τ^{*} (Abb. 12) bei höheren Temperaturen mit Hilfe von Gleichung (9) ähnliche Aktivierungsenergien wie sie in [5] für die Haftstellen bestimmt wurden. Sie liegen bei verschiedenen Kristallen zwischen 135 und 230 meV. Lediglich die Stoßzahlparameter liegen wieder um ein bis zwei Zehnerpotenzen zu hoch. Daß bei längerer Verfolgung des Nachleuchtens Abweichungen von dem früher berichteten Exponentialgesetz [6] auftreten, ist in diesem Zusammenhang wieder durch die Beteiligung verschiedener Haftstellensorten am Abklingen zu erklären.

Das bei tiefen Temperaturen im Mikro- bis Millisekundenbereich meßbare Lumineszenzabklingen (vergl. Abb. 11 und 12) muß offensichtlich von den bei höheren Temperaturen gefundenen Erscheinungen getrennt betrachtet werden. Da hier die Temperatur nur noch einen relativ geringen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf des Nachleuchtens hat,

scheiden Haftstellen als mögliche Ursache aus. Vermutlich wird wegen der zunehmenden Haftstellenlebensdauer in diesem Temperaturbereich das Abklingen der Konzentration a^+ mit Defektelektronen besetzter Aktivatoren beobachtet. Hohe Dunkelleitfähigkeit und kleine Lebensdauer freier Defektelektronen vorausgesetzt, würde aus Gleichung (2a, b) allerdings wieder ein exponentielles Abklinggesetz folgen, im Widerspruch zu den in Abb. 11 aufgetragenen Meßergebnissen. Das könnte daran liegen, daß sich auch bei tieferen Temperaturen das von der Haftstellenentleerung herrührende Nachleuchten nicht völlig abtrennen läßt. Darauf weist ein bei linearer Darstellung der Abklingkurven teilweise auffallender "Knick" im Verlauf des Abklingens hin. Für eine eingehendere reaktionskinetische Diskussion fehlen jedoch noch Untersuchungen über den Einfluß von Anregungsdauer und Anregungsintensität auf das Abklingen, die aus technischen Gründen bei den vorstehend berichteten Experimenten nur sehr beschränkt ausgeführt werden konnten.

Zur Abrundung des Bildes ist noch das "schnelle" Abklingen der ultravioletten Lumineszenz zu erwähnen. Die von Solbrig [25] mit intensiver Elektronenstrahlanregung bei allen Temperaturen $4\ ^{\circ}K \leq T \leq 293\ ^{\circ}K$ beobachteten Zeitkonstanten $\tau_{uv} < 5.10^{-8}$ sec stellen mit großer Wahrscheinlichkeit eine obere Grenze für die Lebensdauern der (gebundenen) Excitonen und der freien Defektelektronen dar. Das früher an Pulverproben bei Raumtemperatur festgestellte vergleichbare Abklingverhalten von ultravioletter und grüner Lumineszenz [12] muß dabei nicht im Widerspruch zu obigen Vorstellungen stehen. Geht man davon aus, daß bei den in [25] berichteten Messungen durch sehr starke Anregung auch bei 293 $^{\circ}K$ näherungsweise Haftstellensättigung erreicht wurde, so wird bei Reduzierung der Anregung die Defektelektronenkonzentration in den Haftstellen relativ weniger abnehmen als im Valenzband. Daher kann bei schwächerer Anregung die Haftstellenentleerung das Abklingen der ultravioletten Lumineszenz genauso bestimmen wie das der grünen Lumineszenz.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Mollwo. Für seine stets fördernde Hilfe bei der Durchführung der Messungen und der Diskussion der Ergebnisse möchte ich ihm aufrichtig danken.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Leihgaben. Der Firma Sylvania-Vakuumtechnik GmbH, Erlangen bin ich für die verschiedentliche leihweise Überlassung photoelektrischer Bauelemente zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis:

1) Heiland,G., E.Mollwo u. F.Stöckmann: Electronic Processes in Zinc Oxide. In F.Seitz u. D.Turnbull: Solid State Physics, Vol. 8. New York 1959

2) Andreß,B.,: Z.Physik 170, 1 (1962)

3) Helbig,R.,: Erlanger Diplomarbeit 1964, unveröffentlicht.

4) Hümmer,K.,: Erlanger Diplomarbeit 1965, unveröffentlicht.

5) Zwingel,D.,: Erlanger Diplomarbeit 1965, unveröffentlicht.

6) Stenz,H.,: Erlanger Diplomarbeit 1960, unveröffentlicht.

7) Mollwo,E.,: Z.Physik 162, 557 (1961)

8) Hoffmann,B., u. E.Mollwo: Z.angew.Physik 14, 734 (1962)

9) Bogner,G., u. E.Mollwo: J.Phys.Chem.Solids 6, 136 (1958)

10) Hoffmann,B.,: Erlanger Diplomarbeit 1961 (Veröffentlichung s. [8])

11) Hahn,D., u. R.Nink: Phys.kond.Mat. 4, 336 (1966)

12) Gobrecht,H., D.Hahn, u. K.Scheffler: Z.Physik 139, 365 (1954)

13) Mollwo,E.: Private Mitteilung

14) Hogenstraten,W.: Phil.Res.Rept. 13, 515 (1958)

15) Hahn,D., u. R.Nink: Phys.kond.Mat. 3, 311 (1965)

16) Hahn,D., u. K.Lertes: Z.Physik 170, 367 (1962)

17) Reynolds,D.C., C.W.Litton u. T.C.Collins: Phys.Rev. 140A, 1726 (1965)

18) Zwingel,D.: Private Mitteilung

19) Adirowitsch,E.I.: Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1953

20) Trumbore,F.A., u. D.G.Thomas: Phys.Rev. 137A, 1030 (1965)

21) Thomas,D.G., J.J.Hopfield u. W.M.Augustyniak: Phys.Rev. 140A, 202 (1965)

22) Spenke,E.: Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin 1965

23) Bogner,G.: J.Phys.Chem.Solids 19, 235 (1961)

24) Dietz,R.E., J.J.Hopfield u. D.G.Thomas: J.Appl.Phys.Suppl. 32, 2282 (1961)

25) Solbrig,Ch.: Erlanger Dissertation 1967, Veröffentlichung in Vorbereitung.

L e b e n s l a u f

Am 13. September 1934 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Johann Friedrich Stenz und seiner Ehefrau Elise, geb. Übler, in Nürnberg geboren. Von 1941 bis 1945 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg und Vorderbreitenthann, Kreis Feuchtwangen. 1945 trat ich in die Oberrealschule an der Löbleinstraße (jetzt Hans-Sachs-Gymnasium) in Nürnberg ein, wo ich im Sommer 1954 die Reifeprüfung ablegte. Beginnend mit dem Wintersemester 1954 studierte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Physik und bestand die Diplom-Vorprüfung im Mai 1957 und die Diplom-Hauptprüfung im Februar 1960. Zur Anfertigung meiner Diplomarbeit war ich ab April 1958 im Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Mollwo tätig. Nach Ablegung der Diplom-Hauptprüfung wurde ich vom obengenannten Institut vom 1. Juni 1960 bis 31. August 1961 als wissenschaftliche Hilfskraft, vom 1. September 1961 bis 31. August 1965 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten und seit dem 1. September 1965 wieder als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

Ich bin seit April 1959 mit Christa Stenz, geb. Frankenstein, verheiratet und habe zwei Kinder Rüdiger und Volker im Alter von 6 1/2 Jahren, bzw. 8 Monaten.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990